



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 199 17 921 C 1

⑤① Int. Cl. 7:
C 03 C 3/091
C 03 C 3/064

②① Aktenzeichen: 199 17 921.2-45
②② Anmeldetag: 20. 4. 1999
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 6. 2000

DE 199 17 921 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦② Erfinder:
Pannhorst, Wolfgang, Prof. Dr., 55131 Mainz, DE;
Wölfel, Ute, 55130 Mainz, DE; Wolff, Silke, Dr.,
42499 Hückeswagen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

| | |
|----|---------------|
| DE | 42 06 268 A1 |
| EP | 08 58 974 A1 |
| EP | 06 26 353 A1 |
| EP | 02 87 345 A1 |
| WO | 96 11 888 A1 |
| JP | 59-41 934 B2 |
| JP | 63-1 70 247 A |
| JP | 04-1 98 041 A |
| JP | 63-64 941 A |

⑤④ Gläser und Glaskeramiken mit hohem spezifischen E-Modul und deren Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Gläser und Glaskeramiken mit hohem E-Modul, speziell mit hohem spezifischen E-Modul und mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 25-50; B_2O_3 > 5-16; Al_2O_3 10-17; P_2O_5 0-8; Li_2O 5-15; Na_2O 0-10; K_2O 0-10; $\Sigma \text{R}_2\text{O} \leq 30$; MgO 10-30; CaO 0-10; SrO 0-8; ZnO 0-8; $\Sigma \text{RO} \leq 45$; TiO_2 0,1-10; ZrO_2 0-8. Die Werkstoffe sind hervorragend geeignet zur Herstellung von Festplattensubstraten.

DE 199 17 921 C 1

Gegenstand der Erfindung sind Gläser und Glaskeramiken mit hohem spezifischen Elastizitätsmodul sowie deren Verwendung.

- 5 Glas ist für die Verwendung als Substrat für Datenträger (Festplatten) gegenüber Metallen wie Aluminium oder Metalllegierungen u. a. von Vorteil wegen seiner Planarität und seiner geringen Oberflächenrauigkeit. Glas als der homogenste Werkstoff bietet die Möglichkeit, die Oberfläche von Glaskörpern sehr glatt (smooth) zu polieren. Auch der Produktionsprozeß von Glassubstraten ist, verglichen mit dem von Aluminiumsubstraten, schneller und weniger aufwendig.

- Substratgläser für Festplatten müssen bei der Verwendung erhöhten chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen standhalten. So erfahren sie während der Beschichtung (beispielsweise durch Kathodenzerstäubung) hohe Temperaturen mit hohen Abkühlraten. Bei der Verwendung als Festplatten treten hohe mechanische Belastungen auf, z. B. beim Einbau Klemmspannungen auf der Drehachse sowie im Betrieb bei hohen Umdrehungszahlen von derzeit 3500 bis 10000 U/min zusätzliche Spannungen durch die Zentrifugal- und Präzessionskräfte. Solchen Belastungen können vor allem 0,25 bis 3,0 mm dünne Gläser nur standhalten, wenn sie vorgespannt sind. Da die Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit durch thermisches Vorspannen erst bei einer Mindestdicke von 3 mm möglich ist, müssen Gläser für die genannte Verwendung chemisch, d. h. durch Ionenaustausch, vorspannbar sein.

Durch eine Vorspannung wird g-shock-Belastungen, bspw. durch unsanften Transport, die zu Rissen und Rißerweiterung am Innenloch führen, entgegengewirkt. Außerdem wird die Bruchfestigkeit erhöht.

- Der Ionenaustausch in Gläsern, insbesondere mit Alkaliionen, kann verschiedene Ziele verfolgen. Die beiden wichtigsten sind (a) Veränderung der optischen Konstanten, um Gradientenwerkstoffe zu erzeugen, (b) Erzeugung von Druckspannungen in der Oberflächenzone eines Gegenstandes, um die Anfälligkeit des Glases gegen Biegebeanspruchung zu reduzieren.

- Bei den Gradientengläsern (a) geht es darum, durch ein gezielt eingebrachtes Brechungsindexprofil schwierige und/oder aufwendige Bearbeitungsprozesse einzusparen. Hierbei gilt es, Spannungen im Glas zu vermeiden, um Komplikationen, die durch Spannungsdoppelbrechung (Aufteilung eines optischen Strahles in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl) zu unterdrücken. Daher werden für den Ionenaustausch für diese Anwendung Alkaliionen verwendet, die die Erzeugung von Spannungsdoppelbrechung vermeiden. Für diese Anwendung werden bevorzugt Na⁺-Ionen gegen Ag⁺-Ionen ausgetauscht; der annähernd gleiche Ionenradius beider Ionen sorgt dafür, daß keine Spannungen entstehen.

- Sollen dagegen durch den Ionenaustausch im Glas Oberflächendruckspannungen erzeugt werden (b), werden bevorzugt Ionen gegeneinander ausgetauscht, die sich in ihren Ionenradien stark unterscheiden. Eine Vorspannung wird dadurch jedoch nur erzielt, wenn die Gläser eine Gerüststruktur besitzen, die sich während des Ionenaustauschs nicht verändert, so daß die beispielsweise aus einem Salzbad ins Glas hineindiffundierenden Ionen gerade die Positionen der herausdiffundierenden besetzen. Daher erfolgt ein solcher Ionenaustausch bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g, da anderenfalls die Gerüststruktur relaxieren würde und so die Vorspannung verloren ginge. Druckvorspannungen bilden sich aus, wenn die eindiffundierenden Ionen größere Radien als die herausdiffundierenden haben. Typischerweise werden Na⁺-Ionen gegen K⁺-Ionen ausgetauscht; das chemische Vorspannen funktioniert jedoch auch mit dem Austausch von Li⁺-Ionen durch Na⁺-Ionen oder von K⁺-Ionen durch Cs⁺-Ionen.

- Es hat sich gezeigt, daß Aluminosilicatgläser zum Ionenaustausch besonders gut geeignet sind. Durch den Einbau des Al auf Si-Tetraederplätze und die dazugehörige Ladungskompensation durch ein Alkaliion wird eine offene Gerüststruktur bereitgestellt, in der die Alkaliionen besonders leicht beweglich sind und die gegenüber Relaxation stabil ist.

- Mit der für die Zukunft vorgesehene Erhöhung der Umdrehungszahlen von Festplatten steigen die Anforderungen an die mechanische Stabilität von Gläsern als Festplattensubstrate: Die Entwicklung auf dem Festplatten-Markt geht hin zu Datenträgern mit höheren Kapazitäten und größeren Datentransferraten bei gleich bleibenden oder gar geringer werdenden Abmessungen des Datenträgers. Höhere Datentransferraten bedingen eine höhere Rotationsgeschwindigkeit der Festplatte im Laufwerk. Die Kapazität kann bei gleichbleibenden Abmessungen nur durch eine höhere Spurdichte auf der Festplatte oder durch eine Erhöhung der Zahl an Festplatten im Laufwerk gesteigert werden. Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit verursacht aber ein stärkeres Flattern der Festplattenaußenränder, was wiederum die gewünschte höhere Spurdichte, also einen kleineren Spurbestand und auch ein engeres Stapeln von Festplatten im Laufwerk unmöglich macht. Aufgrund dieser Flatterbewegung kann auch die Flug- bzw. Gleichhöhe des Schreib-Lese-Kopfes über der Festplatte nicht so gesenkt werden, wie es für eine Erhöhung der Lese-/Schreibgeschwindigkeit und der Informationsdichte erwünscht wäre.

- Daher benötigen die Festplatten eine hohe Formstabilität, d. h. sie sollen an ihren Außenrändern eine möglichst geringe zeitabhängige Auslenkung zeigen. Die maximale Auslenkung (disc flutter) W wird durch folgende Formel beschrieben:

$$W = \frac{\rho \times r_A^4}{E \times d^2} f(v)$$

mit:

- ρ = Dichte
 65 r_A = Außendurchmesser der Festplatte
 E = Elastizitätsmodul
 d = Dicke der Festplatte
 f(v) geometriespezifischer Parameter

Daraus ergeben sich die Hauptforderungen an neue Materialien für Festplatten:

Mit einem hohen Elastizitätsmodul E und/oder einer geringen Dichte ρ kann bei gleichbleibender Geometrie (r_A , d const.) die maximale Auslenkung W gesenkt werden. Üblicherweise wird der Quotient dieser beiden Parameter E/ρ als spezifischer Elastizitätsmodul bezeichnet. Er soll einen möglichst hohen Wert annehmen.

Die bekannten ionenaustauschfähigen Alkalialuminosilicatgläser weisen jedoch mit typischerweise $E < 90$ GPa keine besonders hohen E-Moduln auf. Als Gläser mit hohen E-Moduln sind bisher vor allem optische Gläser bekannt. Zur Erzielung des E-Moduls enthalten sie beispielsweise La_2O_3 , Ta_2O_5 oder hohen Anteile an TiO_2 als sogenannte Glasbildner, die jedoch kaum die zum Ionenaustausch befähigenden gerüstähnlichen Strukturen besitzen und die nur schlechte Glasbildner sind, so daß die Gläser eher zu Kristallisation neigen.

Eine weitere Anforderung an von als Festplattensubstraten geeigneten Gläsern ist ihr thermisches Ausdehnungsverhalten, das sich nicht zu sehr von dem der verwendeten Klemm- und Spindelmaterialien des Laufwerks (mit thermischem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300} \geq 12 \times 10^{-6}/K$) unterscheiden soll, um Spannungen zu vermeiden.

Glaskeramik ist vor allem wegen ihrer Bruchzähigkeit auch ohne chemisches Vorspannen ein für die beschriebene Verwendung interessanter Werkstoff. Jedoch begrenzt bei den bisher verwendeten Glaskeramiken die Kristallitgröße die Oberflächenrestrauhgkeit auf zu hohe Werte. Bei nicht ausreichend glatter Oberfläche bestünde insbesondere bei der angestrebten geringen Flug- und Gleithöhe des Schreib-Lese-Kopfes die Gefahr, daß dieser auf der Festplatte aufsetzen würde, was zu mechanischen Beschädigungen der Platte und damit zu Datenverlust führen würde.

Die für die Verwendung als Festplattensubstrate bekannten Gläser und Glaskeramiken sind meist hoch SiO_2 -haltige Aluminosilicatgläser bzw. Lithiumsilicatglaskeramiken, die durch ihren hohen SiO_2 -Anteil und ggf. hohen Al_2O_3 -Anteil keine guten Schmelzeigenschaften aufweisen. Als hoch SiO_2 -haltiges Beispiel sei die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung für Substrate zur Informationsaufzeichnung aus der DE 42 06 268 A1 mit 62–75 Gew.-% SiO_2 genannt, sowie die Glaskeramik für magnetische Festplatten-Substrate aus der EP 626 353 A1 mit 65–83 Gew.-% SiO_2 , die als Kristallphasen α -Quarz und Lithiumdisilicat enthält.

Die bekannten Gläser und Glaskeramiken erfüllen nicht gleichzeitig alle Anforderungen, die an Materialien für Festplatten, insbesondere für Festplatten mit hohen Umdrehungszahlen gestellt werden, sondern weisen die verschiedensten Nachteile auf.

Verschiedene Schriften beschreiben ionenaustauschfähige Gläser zur Erzeugung von Brechwertgradienten: EP 287 345 A1 beschreibt ionenaustauschbare Gläser für Gradientenlinsen, die neben Li_2O auch Na_2O und/oder K_2O enthalten. Mit der nur fakultativen Komponente als einzigem Erdalkalioxid, dokumentiert durch Beispiele mit MgO -Gehalten zwischen 0 und 10 mol.-%, besitzen die Gläser eher geringe E-Moduln, insbesondere geringe spezifische E-Moduln, was sie für die Herstellung von Festplattensubstrate ungeeignet sein läßt. Auch B_2O_3 und Al_2O_3 sind nur fakultative Komponenten. Letzteres gilt auch für die Li_2O - und Na_2O -haltigen Gläser für Sammellinsen aus der JP 59-41 934 B2 und der JP 63-64 941 A, in denen kein einziges Aluminoborosilicatglas beschrieben ist. Auch bei den in JP 63-170 247 A offenbarten ionenaustauschbaren Gläsern zur Erzeugung von Brechwertgradienten sind AbO_3 (mit nur max. 7 mol.-%) und B_2O_3 fakultative Komponenten. Innerhalb des relativ großen und stark variierbaren Zusammensetzungsbereichs sind keine Beispiele offenbart, die neben der Ionenaustauschbarkeit einen hohen spezifischen Elastizitätsmodul aufweisen, da Komponenten wie BaO , die die Dichte des Glases stark erhöhen, vorhanden sind. Auch diese Schrift gibt keine Hinweise, welche Zusammensetzung ein Glas besitzen muß, um gleichzeitig bruchfest (hohe Vorspannung) und formstabil (hoher spezifischer E-Modul) zu sein. Die offenbarten Gläser sind für die Verwendung als Festplattensubstrate nicht geeignet.

JP 4-198 041 A beschreibt kristallisierte Gläser, die als Baumaterial verwendet werden. Diese Gläser mit hohen Glasbildneranteil enthalten MgO und ZnO , wobei der ZnO -Anteil stets höher als der des MgO sein muß, was nachteilig für das Schmelz- und Viskositätsverhalten ist.

In EP 858 974 A1 wird die Bedeutung des hohen E-Moduls für Festplattensubstrate hervorgehoben. Die dort genannten Glasgruppen weisen sehr hohe Transformationstemperaturen auf und sind aufgrund ihrer Zusammensetzung, insbesondere ihrer B_2O_3 -Freiheit bzw. ihres geringen fakultativen B_2O_3 -Gehaltes schlecht schmelz- und verarbeitbar.

Auch WO 96/11888 beschreibt Glassubstrate für Aufzeichnungsmedien, die nur fakultativ und auch nur geringe Anteile B_2O_3 enthalten und daher schlecht schmelzbar sind. Diese Li_2O -freien Gläser enthalten bei maximal 8 Gew.-% des fakultativen MgO wenigstens 11 Gew.-% RO , was zumindest keine hohen spezifischen E-Moduln ermöglicht.

Aus IDEMA, Alternative Substrates III (05.09.1995, San Jose, California) S. 55–60: D. J. Perette et al. "The Alternate Alternative Substrate – "Chemically Strengthened" Aluminium" Komposit ist ein Werkstoff aus Al-B-C bekannt, der eine geringe Dichte, eine hohe Festigkeit und einen sehr hohen spezifischen Elastizitätsmodul E/ρ besitzt. Der genannte Werkstoff läßt sich jedoch nur mit großem Aufwand auf die für hochwertige Festplatten geforderte Oberflächenqualität polieren. Vor allem wegen der großen Abriebhärte ist die Herstellung von Festplatten aus diesem Werkstoff sehr teuer.

Aufgabe der Erfindung ist es, Werkstoffe zu finden, die einen hohen spezifischen Elastizitätsmodul, sich ergebend durch einen hohen E-Modul und eine geringe Dichte, und einen relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, die gut schmelzbar sind, die eine ausreichende Bruchzähigkeit besitzen oder chemisch vorspannbar sind, so daß sie eine solche Bruchzähigkeit erhalten, und die gute Oberflächeneigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 beschriebenen Gläser und Glaskeramiken gelöst. Ihre Verwendung ist im Patentanspruch 10 beschrieben.

Die Werkstoffe enthalten 25–50 Gew.-%, vorzugsweise 30–45 Gew.-% SiO_2 und 10–17 Gew.-%, vorzugsweise 10–15 Gew.-% Al_2O_3 . Damit liegen die beiden E-Modulträger klassischer Aluminosilicatgläser in einem zueinander ausgewogenen Verhältnis vor, das den E-Modul hebt, ohne die Dichte zu sehr zu erhöhen. Al_2O_3 hebt auch die Knoop-Härte des Werkstoffes. Die Knoop-Härte ist ein Maß für die Eindruckhärte. Als weiterer Glasbildner sind > 5 –16 Gew.-% B_2O_3 vorhanden zur Ausbildung einer stabilen Gerüststruktur. So beträgt die Summe der klassischen Glasbildner (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3) zwischen > 40 Gew.-% und 83 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Summe wenigstens 50 Gew.-%. Durch den genannten Anteil an Glasbildnern wird ein stabiles, nach Ionenaustausch nicht relaxierendes Grundglas erhalten.

ten. Durch den genannten B_2O_3 -Anteil wird die Schmelzbarkeit des Glases wesentlich verbessert. Der B_2O_3 -Gehalt wirkt viskositätsniedrigend und macht das Glas "länger". So erhalten die Materialien ein Viskositätsverhalten, daß einen direkt zu dünnen Scheiben führenden Heißformgebungsprozeß ermöglicht. Eine Erhöhung des B_2O_3 -Gehaltes über den genannten Bereich hinaus würde die chemische Resistenz, den E-Modul und die Knoop-Härte verringern. Vorzugsweise beträgt der B_2O_3 -Höchstgehalt 14 Gew.-%.

Ähnliche Gläser, jedoch nur fakultativ B_2O_3 -haltig mit nur geringen B_2O_3 -Gehalten, sind in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 198 02 919.5 der Anmelderin beschrieben.

Als E-Modul hebende Komponente sind ein oder mehrere Erdalkalioxide vorhanden, und zwar 10–30 Gew.-%, vorzugsweise 15–30 Gew.-% MgO , 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 0–8 Gew.-% CaO und 0–8 Gew.-% SrO . Auch ZnO , das mit 0–8 Gew.-% vorhanden sein kann, wirkt entsprechend. Die Summe der zweiwertigen Oxide (RO) beträgt bis zu 45 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-%.

Die Werkstoffe enthalten 5–30 Gew.-% Alkalioxide, die als Flußmittel dienen. Höhere Anteile würden sowohl den E-Modul und die Knoop-Härte senken als auch die chemische Beständigkeit herabsetzen. Bevorzugt ist ein Höchstgehalt von 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 17 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 15 Gew.-%.

Von den Alkalioxiden können 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 0–6 Gew.-% Na_2O und 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 0–8 Gew.-% K_2O sein. Li_2O ist mit 5–15 Gew.-%, vorzugsweise 5–12 Gew.-% zwingender Bestandteil, da diese Komponente für diese Materialien wesentlich für die chemische Vorspannung durch Ionenaustausch ist. Bei zu hohen Anteilen an K_2O und Na_2O gegenüber Li_2O würde der geforderte hohe E-Modul bzw. hohe spezifische E-Modul nicht erreicht.

Die Werkstoffe können bis zu 8 Gew.-% P_2O_5 enthalten. P_2O_5 in diesen Anteilen erleichtert in den erdalkalireichen Aluminoborosilicatzusammensetzungen den Ionenaustausch mit einem hohen Spannungsaufbau, da es anscheinend die zum Austausch nötigen gerüstartigen Strukturen fördert. Daher ist das Vorhandensein von wenigstens 1 Gew.-% P_2O_5 bevorzugt. Höhere Anteile als 8 Gew.-% lassen jedoch E-Modul und Knoop-Härte zu sehr absinken. Es ist von Vorteil, daß der P_2O_5 -Höchstgehalt relativ niedrig ist, da solche P_2O_5 -haltigen Zusammensetzungen auch hinsichtlich der Schmelz- und Verdampfungsproblematik des P_2O_5 noch sehr gut handhabbar sind.

Die Werkstoffe enthalten weiter 0,1–10 Gew.-% TiO_2 , vorzugsweise 1–8 Gew.-%. Diese Komponente ist notwendig, um bei dieser B_2O_3 - und relativ hoch R_2O -haltigen Zusammensetzung eine ausreichende chemische Beständigkeit zu gewährleisten. Aus demselben Grund können die Werkstoffe noch bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% ZrO_2 enthalten. Beide Komponenten tragen darüberhinaus positiv zu den hohen E-Modulen bei.

Aufgrund der Anteile an Li_2O und TiO_2 und ggf. ZrO_2 kann es insbesondere bei hohen MgO -Gehalten, d. h. bei MgO -Gehalten ≥ 21 Gew.-%, zusammen mit $TiO_2 + ZrO_2 \geq 6$, nach Schmelze und Heißformgebung während des Abkühlens zu Kristallisationen im Glas kommen, die aber kontrolliert ablaufen, da das Verhältnis zwischen kristallisationsfördernden und kristallisationshemmenden Komponenten ausgewogen ist. Geringe Kühlraten begünstigen die Keramisierung. Es bildet sich eine feinkörnige und in Größe und Verteilung hochhomogene Kristallphase, die in der Glasphase auch hinsichtlich der Härte homogen ist, so daß das Material sich gut bearbeiten läßt mit dem Ergebnis glatter Oberflächen. Mit steigendem Keramisierungsanteil, der mit dem Anteil der zweiwertigen Oxide (RO) steigt, steigen E-Modul und Knoop-Härte an. Bei den höheren Kristallphasenanteilen baut sich in den zwar ionenaustauschbaren Materialien beim Austausch nur eine geringe oder keine Vorspannung mehr auf bzw. relaxiert diese schnell, jedoch weisen diese Glaskeramiken bereits ohne Verspannen eine ausreichend hohe Festigkeit auf. Je nach Phasenverhältnis (Verhältnis von Kristall- zur Glasphase) und der Größe der Kristallite sind die Glaskeramiken transparent, translucet oder opak. Die gute Oberflächenbearbeitbarkeit ist unabhängig von der Transmission.

Bei einem höheren als dem genannten RO-Gehalt würden die Materialien die typischen Sprödwerkstoffeigenschaften verlieren.

Festplatten-Substrate aus opakem oder z. B. durch farbgebende Mittel in seiner Transmission herabgesetztem Material haben den Vorteil, daß sie eine verringerte Durchlässigkeit für das Prüflicht einer Oberflächenqualitätsprüfeinrichtung aufweisen, die Fehler an der Oberfläche und nicht im Volumen detektieren soll. Daher können die Gläser und Glaskeramiken bis zu insgesamt 10 Gew.-% eines oder mehrerer farbgebender Mittel, ausgewählt aus der Gruppe Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , CoO , CuO , V_2O_5 enthalten.

Zur Läuterung können dem Glas bzw. dem Grundglas der Glaskeramik übliche Läutermittel wie As_2O_3 , Sb_2O_3 , $NaCl$ zugesetzt werden, die dann in üblichen Mengen, d. h. je nach Menge und verwendetem Typ des Läutermittels in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% im Produkt anzutreffen sind.

Vorzugsweise wird auf das Läutermittel As_2O_3 verzichtet, d. h. Glas und Glaskeramik sind bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei von Arsenoxid, da die erfindungsgemäßen Materialien möglichst frei von umweltbedenklichen Komponenten sein sollen. Aus diesem Grund ist es auch von Vorteil, daß die Materialien kein PbO enthalten.

Weiter können die Gläser bzw. Glaskeramiken laseraktive Komponenten enthalten, die die Lasertexturierung der Substratoberfläche vor der Beschichtung ermöglichen. So können sie bis zu insgesamt 8 Gew.-% an Oxiden eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Ga, Ge, Y, Nb, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Ta enthalten.

Der Ionenaustausch von Li^+ -Ionen und ggf. zusätzlich Na^+ -Ionen gegen Na^+ und/oder K^+ kann auf bekannte Weise durch Einbringen der Glas- oder Glaskeramikkörper in Schmelzen (Salzbädern) von eher niedrighschmelzenden Natrium- und/oder Kaliumsalzen, z. B. ihre Nitrate, oder auch durch Aufbringen von Pasten von eher höher schmelzenden Natrium- und/oder Kaliumsalzen, z. B. ihre Sulfate, auf die Oberfläche des Körpers stattfinden. Das Bad oder die Paste kann auch Anteile von Li-Salzen enthalten. Bevorzugt ist der Austausch mit Natriumsalzen. Einwirkzeiten und -temperaturen entsprechen den üblichen, von der jeweiligen Zusammensetzung abhängenden Bedingungen bei diesen bekannten Ionenaustauschverfahren unterhalb der Transformationstemperatur T_g , d. h. Zeiten zwischen 1 h und 16 h, vorzugsweise zwischen 1 h und 8 h, und Temperaturen zwischen $T_g - 120$ K und $T_g - 30$ K, vorzugsweise zwischen $T_g - 80$ K und $T_g - 40$ K, wobei niedrigere Temperaturen höhere Verweilzeiten erforderlich machen. Daher ist der bei eher höheren Temperaturen und eher näher an T_g , d. h. bei ungefähr $T_g - 30$ K bis $T_g - 50$ K, durchgeführte Austausch mittels Salzpasten i. a. mit kürzeren Austauschzeiten möglich, verglichen mit dem chemischen Vorspannen in Salzbädern. Durch den Io-

nenaustausch werden Ionenaustauschproftiefen $> 15 \mu\text{m}$ erreicht und Vorspannungen $\sigma > 50 \text{ MPa}$ erhalten.

Besonders tiefgehende Austauschprofile bei nicht zu hohen Vorspannungen – zu hohe Vorspannungen, d. h. Vorspannungen $> 500 \text{ MPa}$, könnten zur Selbstzerstörung der Substrate führen – werden erreicht durch einen über das Maximum der Vorspannung hinaus verlängerten Austausch, so daß ein noch tiefgreifender Austausch erfolgt, die Spannungswerte jedoch durch Relaxation schon wieder sinken.

Auch ein zweifacher Ionenaustausch, der sogenannte "verdeckte" Profile erzeugt, ist möglich: Dabei wird z. B. erst Li^+ gegen Na^+ in einer tiefen Zone durch relativ lange Einwirkzeiten ausgetauscht und dann in einem zweiten Schritt in einer dünneren Randzone Na^+ wieder gegen Li^+ ausgetauscht, wobei die Austauschzeiten $1/3$ bis $1/2$ derer des ersten Austauschs betragen.

Folgender Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) beinhaltet bevorzugte Gläser (die Konzentrationen von Keimbildnern sind gering, so daß die Gläser nicht kristallisieren), die die geforderten Eigenschaften besonders vorteilhaft vereinen und die insbesondere sehr gut chemisch vorspannbar sind: SiO_2 35–45, vorzugsweise 40–45, B_2O_3 6–12, vorzugsweise 6–10, Al_2O_3 10–14, vorzugsweise 11–13, P_2O_5 0,1–5, vorzugsweise 0,1–3, Li_2O 8–12, vorzugsweise 9–11, Na_2O 0–4, vorzugsweise 0–2, bevorzugt Na_2O -frei, K_2O 0–4, vorzugsweise 0–2, bevorzugt K_2O -frei, mit $\Sigma \text{R}_2\text{O} \leq 15$, MgO 15–25, vorzugsweise 17–23, CaO 0–5, vorzugsweise 0–3, bevorzugt CaO -frei, SrO 0–5, vorzugsweise 0–3, bevorzugt SrO -frei, ZnO 0–5, vorzugsweise 0–2, bevorzugt ZnO -frei, mit $\Sigma \text{RO} \leq 35$, vorzugsweise $\Sigma \text{RO} \leq 30$, TiO_2 3–8, vorzugsweise 3–7, ZrO_2 0–< 5, vorzugsweise 0–3, mit $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 10$.

Ausführungsbeispiele

In der Tabelle 1 sind 18 Beispiele, 17 erfindungsgemäße Gläser (1–16, 18) und ein Beispiel einer Glaskeramik (17), angegeben. Die Tabelle enthält deren Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) sowie Angaben zu wesentlichen Eigenschaften. Zur Herstellung werden übliche Rohstoffe verwendet. Das Gemenge wird bei ca. 1400°C in einem kontinuierlichen Schmelzaggregat eingeschmolzen, bei ca. 1360°C geläutert und danach homogenisiert. Bei einer Gußtemperatur von etwa 1350°C wird das Glas gegossen und gekühlt. Während dieses Kühlvorgangs läuft bei den hoch MgO - und $(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ -haltigen Zusammensetzungen die Keramisierung ab. Aus den entstandenen Gußblöcken (Glas- bzw. Glaskeramikkörper) werden auf herkömmliche Weise runde Scheiben hergestellt, die die Form und die Abmessungen von Festplatten-Substraten besitzen, d. h. einen Außendurchmesser von 65,0 mm und eine Dicke von 0,635 mm aufweisen und ein konzentrisches Innenloch mit einem Durchmesser von 20,00 mm besitzen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ der Gläser und der Glaskeramiken beträgt $> 7,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $< 11,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und liegt damit ausreichend nah an dem des Spindelmaterials, das die Festplatten im Laufwerk trägt. Neben der Transformationstemperatur T_g [$^\circ\text{C}$] der Gläser bzw. der Glaskeramiken und $\alpha_{20/300}$ enthält die Tabelle 1 die für die Verwendung als Festplattensubstrate wichtigen Eigenschaften Elastizitätsmodul E [10^3 N/mm^2] und Dichte ρ [g/cm^3] sowie, daraus berechnet, den spezifischen Elastizitätsmodul E/ρ [$10^5 \text{ N} \cdot \text{cm/g}$]. Der E-Modul wird an nicht vorgespannten Proben bestimmt. Die Gläser und Glaskeramiken weisen Elastizitätsmoduln $E > 90 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ und $< 125 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$, meist $< 115 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$, und spezifische E-Moduln $E/\rho > 30 \cdot 10^5 \text{ Ncm/g}$, meist $> 35 \cdot 10^5 \text{ Ncm/g}$, und $< 45 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{cm/g}$ auf. Aufgrund der niedrigen Dichten der Gläser und Glaskeramiken werden bei hohen E-Moduln sehr hohe spezifische E-Moduln erreicht. Weiterhin enthält die Tabelle 1 die Knoop-Härte $\text{HK}(0,1/20)$ nach DIN ISO 9385.

Tabelle 1

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 44,0 | 35,0 | 36,0 | 30,0 | 42,0 | 45,0 |
| Al ₂ O ₃ | 17,0 | 17,0 | 12,0 | 17,0 | 11,0 | 12,0 |
| B ₂ O ₃ | 16,0 | 8,0 | 16,0 | 16,0 | 10,0 | 8,0 |
| P ₂ O ₅ | | | 8,0 | | | |
| Na ₂ O | | 8,0 | 5,0 | 5,0 | | 5,0 |
| Li ₂ O | 6,0 | 5,0 | 6,0 | 6,0 | 7,0 | 6,0 |
| K ₂ O | | | | | 2,0 | |
| MgO | 16,0 | 26,0 | 16,0 | 21,0 | 18,0 | 16,0 |
| CaO | | | | | | |
| SrO | | | | | | |
| ZnO | | | | | | |
| TiO ₂ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 7,0 | 3,0 |
| ZrO ₂ | | | | | | 5,0 |
| V ₂ O ₅ | | | | | | |
| CoO | | | | | 3,0 | |
| E [10 ³ N/mm ²] | 95 | 103 | 92 | 101 | 108 | 100 |
| ρ [g/cm ³] | 2,52 | 2,66 | 2,54 | 2,62 | 2,63 | 2,65 |
| E/ρ [10 ⁵ N·cm/g] | 38 | 39 | 36 | 39 | 41 | 38 |
| HK | 710 | 710 | 630 | 700 | 720 | 710 |
| α _{20/300} [10 ⁻⁶ · K ⁻¹] | 8,0 | 9,1 | 8,9 | 9,0 | 8,8 | 8,5 |
| Tg [°C] | 540 | 526 | 498 | 502 | 516 | 523 |

DE 199 17 921 C 1

| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 34,5 | 38,5 | 32,0 | 40,0 | 28,5 | 30,0 |
| Al ₂ O ₃ | 14,5 | 14,0 | 17,0 | 17,0 | 11,5 | 12,0 |
| B ₂ O ₃ | 11,5 | 14,5 | 11,0 | 8,0 | 15,5 | 8,0 |
| P ₂ O ₅ | 3,5 | | 8,0 | 8,0 | 7,5 | 8,0 |
| Na ₂ O | 1,5 | 2,0 | | | | 4,0 |
| Li ₂ O | 8,0 | 8,0 | 10,0 | 6,0 | 9,5 | 6,0 |
| K ₂ O | | | | | | |
| MgO | 21,0 | 21,5 | 20,0 | 16,0 | 15,0 | 20,0 |
| CaO | | | | | | 4,0 |
| SrO | | | | | | 3,0 |
| ZnO | | | | | | |
| TiO ₂ | 3,0 | 1,5 | 2,0 | 5,0 | 4,5 | 5,0 |
| ZrO ₂ | 2,5 | | | | 3,0 | |
| V ₂ O ₅ | | | | | 5,0 | |
| CoO | | | | | | |
| E [10 ³ N/mm ²] | 104 | 102 | 101 | 96 | 100 | 100 |
| ρ [g/cm ³] | 2,66 | 2,60 | 2,60 | 2,59 | 2,62 | 2,64 |
| E/ρ [10 ⁵ N/cm/g] | 39 | 39 | 39 | 37 | 38 | 38 |
| HK | 740 | 720 | 670 | 660 | 660 | 670 |
| α _{20/300} [10 ⁻⁶ * K ⁻¹] | 8,7 | 8,7 | 9,1 | 8,0 | 9,0 | 9,5 |
| Tg [°C] | 517 | 499 | 503 | 555 | 496 | 503 |

| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 30,0 | 40,0 | 34,0 | 34,0 | 40,0 | 34,0 |
| Al ₂ O ₃ | 17,0 | 12,0 | 13,0 | 17,0 | 15,0 | 14,0 |
| B ₂ O ₃ | 8,0 | 8,0 | 16,0 | 16,0 | 5,0 | 12,5 |
| P ₂ O ₅ | 8,0 | 8,0 | | | | 5,0 |
| Na ₂ O | 5,0 | | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 1,0 |
| Li ₂ O | 6,0 | 10,0 | 5,0 | 10,0 | 8,0 | 9,0 |
| K ₂ O | | | 5,0 | | | |
| MgO | 20,0 | 16,0 | 25,0 | 16,0 | 21,0 | 21,5 |
| CaO | | | | | | |
| SrO | | | | | | |
| ZnO | | | | | | 2,0 |
| TiO ₂ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 3,0 | 1,0 |
| ZrO ₂ | 5,0 | 5,0 | | 5,0 | 3,0 | |
| V ₂ O ₅ | | | | | | |
| CoO | | | | | | |
| E [10 ³ N/mm ²] | 100 | 99 | 110 | 102 | 106 | 102 |
| ρ [g/cm ³] | 2,68 | 2,63 | 2,69 | 2,61 | 2,69 | 2,64 |
| E/ρ [10 ⁵ N/cm/g] | 37 | 38 | 41 | 39 | 39 | 39 |
| HK | 700 | 650 | 670 | 670 | 730 | 730 |
| α _{20/300} [10 ⁻⁶ · K ⁻¹] | 10,4 | 8,8 | 9,6 | 8,9 | 9,5 | 9,1 |
| Tg [°C] | 517 | 515 | 483 | 487 | 508 | 501 |

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse des Ionenaustauschs an Beispielen unterschiedlicher Zusammensetzungen und unter unterschiedlichen Austauschbedingungen, d. h. Austauschzeiten und -temperaturen. Der Ionenaustausch wurde in einer Salzsäuremelze von 95 Gew.-% NaNO₃ und 5 Gew.-% NaCl an allseitig polierten und kantenfacettierten 2 mm dicken Scheiben der Abmessung 6 mm × 50 mm durchgeführt. Tabelle 2 gibt jeweils die Austauschzeit t [h], die Austauschtemperatur T [°C], die Transformationstemperatur Tg [°C] des behandelten Glases und die Differenz zwischen Transformationstemperatur und Austauschtemperatur ΔT [K] = Tg - T, auf 5 K gerundet an. Weiter enthält sie die erzielte Druckspannung [MPa], die Tiefe [μm] der Druckspannungszone sowie die Profiltiefe [μm] des Ionenaustausches, gemessen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Die Druckspannung wird an Querschliffen von den ionenausgetauschten Scheiben bestimmt. Die Druckspannungswerte zeigen, daß die Werkstoffe eine hohe Bruch- und Reißfähigkeit aufweisen.

Tabelle 2

Ionenaustauschergebnisse
(Zusammensetzungen siehe Tabelle 1)

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV | XV |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| Beispiel | 1 | 1 | 2 | 3 | 7 | 11 | 14 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| T _g [°C] | 540 | 540 | 526 | 498 | 517 | 496 | 515 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| T [°C] | 500 | 500 | 460 | 440 | 460 | 430 | 455 | 420 | 420 | 420 | 440 | 440 | 440 | 460 | 460 |
| ΔT [K] | 40 | 40 | 65 | 60 | 55 | 65 | 60 | 80 | 80 | 80 | 60 | 60 | 60 | 40 | 40 |
| t [h] | 4 | 8 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 8 | 16 | 4 | 8 | 16 | 8 | 16 |
| Druckspannung [MPa] | 100 | 175 | 155 | 240 | 125 | n. b. | 190 | 65 | 100 | 120 | 70 | 110 | 80 | 200 | 80 |
| Tiefe der Druckspannung [μm] | 30 | 50 | 25 | 130 | 20 | n. b. | 20 | 10 | 15 | 20 | 15 | 20 | 30 | 20 | 40 |
| Profiltiefe des Ionenaustauschs [μm] | 60 | 95 | 30 | 190 | 35 | 50 | 75 | n. b. | n. b. | n. b. | 30 | n. b. | n. b. | n. b. | n. b. |

n. b. = nicht bestimmt

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe, sowohl die Gläser als auch die Glaskeramiken, erfüllen das gesamte Anforderungsprofil an Materialien für die Herstellung von Festplattensubstraten und vereinen dabei bisher vermeintlich unver-

einbare Eigenschaften in sich:

Sie besitzen aufgrund ihrer hohen spezifischen Elastizitätsmoduln eine hohe Formstabilität, und sie sind aufgrund ihrer guten Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften gut herstellbar.

Insbesondere die Gläser sind sehr gut chemisch vorspannbar, wodurch ihre mechanische Belastbarkeit erhöht wird.

- 5 Mit steigendem Keramisierungsanteil sinkt zwar die Vorspannbarkeit der Glaskeramiken, jedoch steigt ebenfalls mit steigendem Keramisierungsanteil die dem Material eigene Bruchzähigkeit, so daß die erfindungsgemäßen Werkstoffe eine ausreichende Festigkeit besitzen bzw. durch das Vorspannen erhalten, was sie neben den anderen Eigenschaften hervorragend geeignet macht für die Herstellung von vorgespannten oder durch ausreichende Kristallisation von sich aus ausreichend rißzähem Festplattensubstraten.

- 10 Weiter weisen die Werkstoffe eine ausreichende chemische Beständigkeit auf, und ihr thermisches Ausdehnverhalten stimmt ausreichend gut mit dem des Klemmaterials und der Antriebswelle überein. Auch sind die Oberflächen der Glas- und Glaskeramikkörper gut bearbeitbar. So können sie auf eine Mikrorauhigkeit (smoothness) von $\leq 0,5$ nm bearbeitet werden. Sie weisen also eine hervorragende Oberflächenqualität auf.

15

Patentansprüche

1. Gläser oder Glaskeramiken mit hohem spezifischen Elastizitätsmodul mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | | |
|----|--------------------------------|-----------|
| 20 | SiO ₂ | 25-50 |
| | B ₂ O ₃ | > 5-16 |
| | Al ₂ O ₃ | 10-17 |
| | P ₂ O ₅ | 0-8 |
| | Li ₂ O | 5-15 |
| 25 | Na ₂ O | 0-10 |
| | K ₂ O | 0-10 |
| | ΣR_2O | ≤ 30 |
| | MgO | 10-30 |
| | CaO | 0-10 |
| 30 | SrO | 0-8 |
| | ZnO | 0-8 |
| | ΣRO | ≤ 45 |
| | TiO ₂ | 0,1-10 |
| 35 | ZrO ₂ | 0-8 |

und ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

2. Gläser oder Glaskeramiken nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | | |
|----|---|-----------|
| 40 | SiO ₂ | 30-45 |
| | B ₂ O ₃ | > 5-14 |
| | Al ₂ O ₃ | 10-15 |
| | mit SiO ₂ + B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | ≥ 50 |
| 45 | P ₂ O ₅ | 0-8 |
| | Li ₂ O | 5-12 |
| | Na ₂ O | 0-6 |
| | K ₂ O | 0-8 |
| | ΣR_2O | ≤ 20 |
| 50 | MgO | 15-30 |
| | CaO | 0-8 |
| | SrO | 0-8 |
| | ZnO | 0-8 |
| | ΣRO | ≤ 40 |
| 55 | TiO ₂ | 1-8 |
| | ZrO ₂ | 0-5 |

und ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

60 3. Gläser nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | | |
|----|--------------------------------|-------|
| | SiO ₂ | 35-45 |
| | B ₂ O ₃ | 6-12 |
| 65 | Al ₂ O ₃ | 10-14 |
| | P ₂ O ₅ | 0,1-5 |
| | Li ₂ O | 8-12 |
| | Na ₂ O | 0-4 |

| | | |
|-------------------------------------|-------|----|
| K ₂ O | 0-4 | |
| Σ R ₂ O | ≤ 15 | |
| MgO | 15-25 | |
| CaO | 0-5 | |
| SrO | 0-5 | |
| ZnO | 0-5 | 5 |
| Σ RO | ≤ 35 | |
| TiO ₂ | 3-8 | |
| ZrO ₂ | 0-5 | |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | ≤ 10 | 10 |

und ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

4. Gläser nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | | |
|--------------------------------|-------|----|
| SiO ₂ | 40-45 | 15 |
| B ₂ O ₃ | 6-10 | |
| Al ₂ O ₃ | 11-13 | |
| P ₂ O ₅ | 0,1-3 | |
| Li ₂ O | 9-11 | 20 |
| Na ₂ O | 0-2 | |
| K ₂ O | 0-2 | |
| MgO | 17-23 | |
| CaO | 0-3 | |
| SrO | 0-3 | 25 |
| ZnO | 0-2 | |
| Σ RO | ≤ 30 | |
| TiO ₂ | 3-7 | |
| ZrO ₂ | 0-3 | 30 |

und ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

5. Gläser oder Glaskeramiken nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens 1 Gew.-% P₂O₅ enthalten.

6. Gläser oder Glaskeramiken nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu insgesamt 10 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Fe₂O₃, NiO, Cr₂O₃, CoO, CuO, V₂O₅ enthalten.

7. Gläser oder Glaskeramiken nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu insgesamt 8 Gew.-% von Oxiden eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Ga, Ge, Y, Nb, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Ta enthalten.

8. Gläser oder Glaskeramiken nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis auf unvermeidbare Verunreinigungen frei von As₂O₃ und von PbO sind.

9. Gläser oder Glaskeramiken nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Elastizitätsmodul E von $90 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2 < E < 125 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$, einem spezifischen Elastizitätsmodul E/ρ von $30 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{cm/g} < E/\rho < 45 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{cm/g}$ und einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von $7,0 \cdot 10^{-6}/\text{K} < \alpha_{20/300} < 11,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

10. Verwendung eines Glases oder einer Glaskeramik nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Substraten für Festplatten.